a.

Über einige Derivate des Phenylindazols.

b.

Zur Kenntnis der o-m-Benzidindicarbonsäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

an der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayer. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Carl Lücker

aus Köln a. Rh.

Erlangen.

K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.

1894.

Seiner lieben Mutter

und dem

Andenken seines unvergesslichen Vaters

in

Liebe und Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

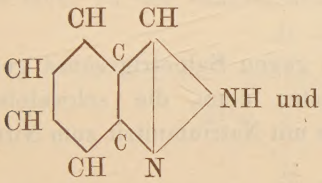
https://archive.org/details/IA41535724_0138

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen ausgeführt.

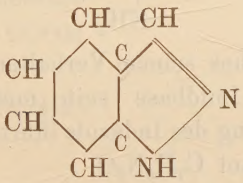
Ich erfülle an dieser Stelle die angenehme Pflicht, Herrn Professor Dr. C. Paal, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit erstanden ist, für die Unterstützung, die er mir durch Rat und That in reichstem Masse angedeihen liess, sowie meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Pyrazole der aromatischen Reihe existieren in zwei Formen.



und

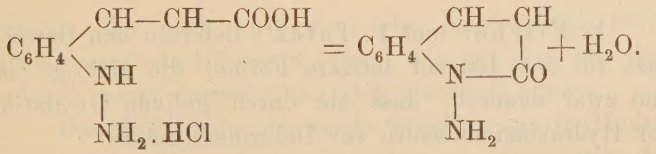


α-Benzodiazol, Indazol.

Benzopyrazol, Isindazol.

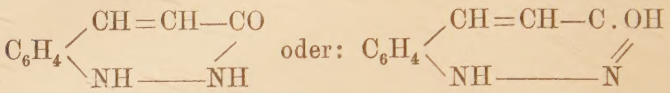
Die Abkömmlinge des ersten Körpers führen den Namen Indazole; durch diese Bezeichnung soll an ihre Verwandtschaft zum Indol erinnert werden.

Die Arbeiten E. Fischers und F. Kuzels[1]) beschäftigten sich unter anderm mit der Darstellung des Hydrazinzimmtsäureanhydrids. Die Hydrazinzimmtsäure bildet, mit verdünnter Salzsäure erwärmt, ein Anhydrid:

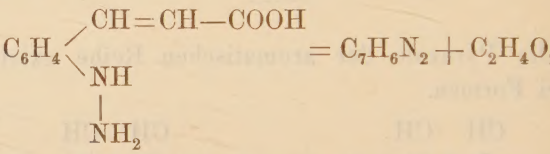


[1]) Liebigs Ann. 221, Seite 280.

Da man ausser diesem Anhydrid ein zweites theoretisch mögliches von der Formel



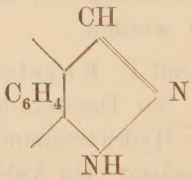
erwarten durfte, so wurden die Versuche fortgesetzt. Das blosse Erhitzen der Hydrazinzimmtsäure für sich führte jedoch nicht zu der erwarteten Verbindung, sondern es entstand unter Abspaltung von Essigsäure das Indazol,



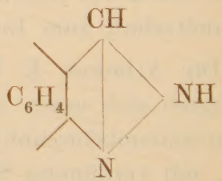
welches seinem Verhalten gegen Salpetrigesäure gemäss eine Imidbase sein musste; denn die schwefelsaure Lösung des Indazols führte mit Natriumnitrit zum Nitrosoindazol $C_7H_5N_3O$.

Es konnte nun der Verbindung entweder die Formel I oder II zukommen.

I.

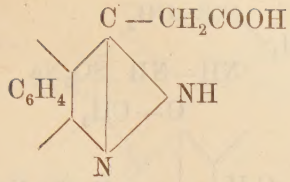


II.

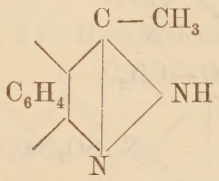


E. Fischer und F. Tafel[1]) lieferten den Beweis, dass für das Indazol letztere Formel die richtige sei und zwar dadurch, dass sie durch gelinde Oxydation der Hydrazinzimmtsäure zur Indazolessigsäure

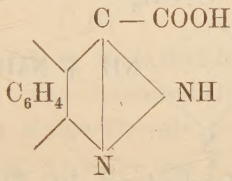
[1]) Liebigs Ann. 228, Seite 304.



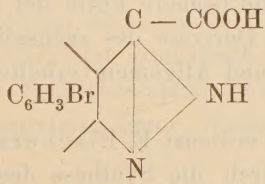
und von dieser zum Methylindazol gelangten.



Wenn nun auch die Oxydation der Indazolessigsäure nicht zu der Indazolcarbonsäure

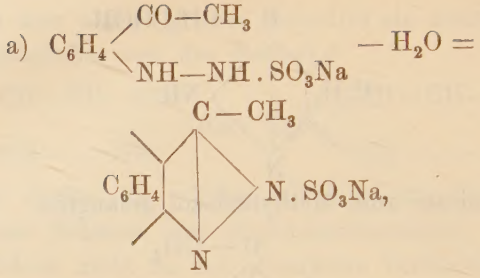


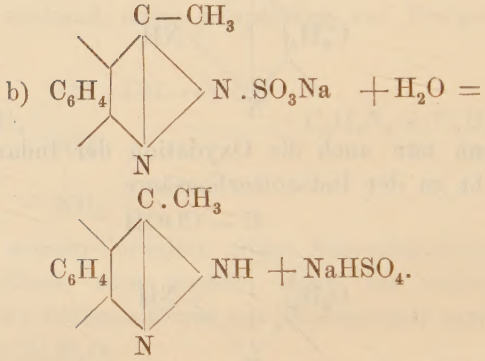
führte, aus der man durch Abspaltung von Kohlensäure das Indazol erhalten hätte, so gelang dies doch mit der Bromindazolessigsäure, welche eine Monobromindazolcarbonsäure



lieferte, die nach Abspaltung der Kohlensäure durch Bromwasser ein Dibromid ergab, das mit dem aus dem Indazol selbst dargestellten sich identisch erwies.

Das Methylindazol entsteht fernerhin aus der Hydrazinsulfosäure des o-Amidoacetophenons. Abspaltung des Sauerstoffs der Ketogruppe und der zwei Wasserstoffatome der Hydrazingruppe zu Wasser bewirkt die Ringschliessung.

a) 

b) 

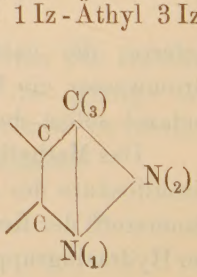
Aus dem Metylindazol ist durch Jodäthyl leicht ein 2 Iz-Äthyl 3 Iz-Methylindazol[1]) erhältlich, ebenso wie mit Natriumnitrit und Methylindazol ein Nitrosomethylindazol[2]) entsteht.

Man hielt die isomere Form der Isindazol-Verbindungen früher für Derivate des sechsgliedrigen Chinazolringes. Bildung und Allgemeinverhalten berechtigten zu dieser Annahme.

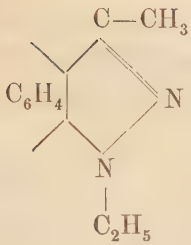
Es ist das Verdienst E. Fischers, die Constitution dieser Körper durch die Synthese des 1 Iz-Äthyl 3 Iz-Methylisindazols

---

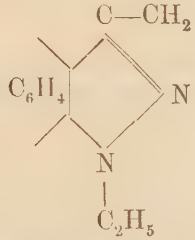
[1]) Der im Indazol und Isindazol enthaltene fünfgliedrige Ring wird gegebenen Falls in den Benennungen durch das Symbol „Iz“ und der Ort der Substitution durch die Ziffer bezeichnet.



[2]) Ber. d. chem. Ges. XVIII, Seite 225.

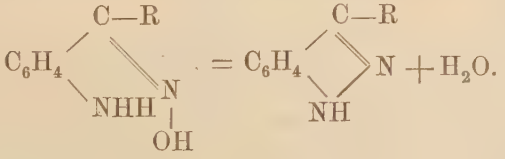


und der 1 Iz-Äthyl 3 Iz-Methylisindazolessigsäure



welch ersteres man früher für Äthylchinazol ansah, aufgeklärt zu haben.[1]) Die Stammsubstanz ist unbekannt, dagegen kennt man einige Drivate derselben.

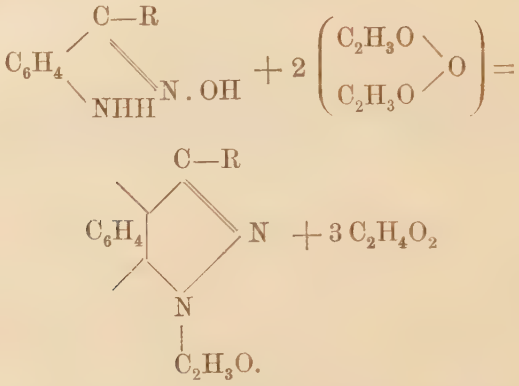
Es wurde von K. Auwers und F. v. Meyenburg[2]) die Frage aufgeworfen, ob diese beiden Indazolformeln nicht etwa die desmotropen Formen eines und desselben Körpers bedeuteten. Es kann diese Frage zwar noch nicht endgültig negiert werden, jedoch wurde die zweifellose Constitution der Isindazol-Derivate durch die Entstehung aus den Oximen aromatischer o-Amidoketone, wie z. B. des o-Amidoacetophenonoxims und des o-Amidobenzophenonoxims, unter Wasserabspaltung dargethan.



[1]) Liebigs Annal. 228, Seite 306.

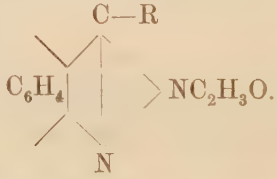
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 2370.

Es zeigte sich, dass aus dem o-Amidoacetophenonoxim durch Einwirkung des Beckmannschen Gemisches gleichzeitig Acetylierung und Wasserabspaltung vor sich ging:



1.3 Iz-Acetylmethylisindazol.

Zum gleichen Körper kam man durch Wasserabspaltung des Oxims des Acethyl-o-Amidoacetophenons. Da die entstandene Verbindung in ihren Eigenschaften aber nicht mit dem dargestellten[1]) 2.3. Iz-Acetylmethylindazol



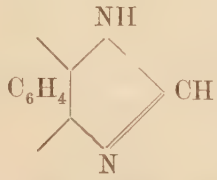
identisch war, so ist ihre Constitution zweifellos in der für die Isindazolverbindung angedeuteten Weise zu interpretieren.

Während der festere Indazolring eine Abspaltung der Acetylgruppe mit Natronlauge unbeschadet der Erhaltung der Ringes zulässt, wird derselbe bei der unter den gleichen Bedingungen unternommenen Einwirkung

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 2380.

auf die Isindazolverbindung gelöst unter Rückbildung des Amidoacetophenonoxims.

Die Bildungsweise der dritten möglichen isomeren Form,



der sogenannten β-Benzodiazole hängt nicht mit der der beiden vorgenannten zusammen. Die beiden Stickstoffatome sind hier nicht mehr benachbart. Man sieht, dass in ihr der Glyoxalinring vertreten ist, und demgemäss kann man sie auch als Benzoglyoxaline bezeichnen[1])[2]).

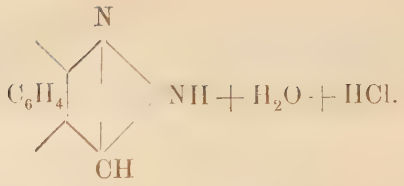
Wie sehr unter geeigneten Bedingungen die Neigung zur Bildung des Indazolringes vorliegt, zeigt die unlängst beobachtete Entstehung bei Condensationsversuchen, welche von J. Eliasberg und P. Friedländer[3]) ausgeführt wurden.

Es gelang diesen Chemikern nicht, aus dem Condensationsprodukt des o-Amidobenzaldehyds mit Phenylhydrazin durch Oxydation zu einem sechsgliedrigen Ring mit drei Stickstoffatomen und drei Kohlenstoffatomen zu gelangen. Jedoch entstand durch Diazotierung des o-Amidobenzaldehyds o-Diazobenzaldehyd und aus diesem durch gelinde Reduktion o-Phenylhydrazinaldehyd, welcher durch Wasserabspaltung spontan in das Indazol überging.

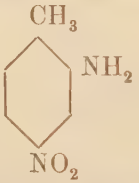
$$C_6H_4\begin{cases} NH-NH_2\,.\,HCl \\ COH \end{cases} =$$

---

[1]) Liebigs Annal. 227, S. 303.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XVIII, 223.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXV, S. 1752.

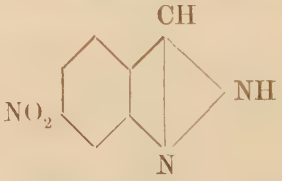


O. N. Witt, E. Nölting und E. Grandmougin[1]) fanden bei dem Nitrierungsprodukt des Orthotoluidins,



dass diese Verbindung beim Diazotieren neben dem zu erwartenden Metanitroorthokresol auch ein stickstoffreicheres Produkt lieferte. Dieses war, wie sich herausstellte, ein Nitroderivat des von E. Fischer gefundenen Indazols. Der Verlauf des Prozesses ist derart, dass die benachbarten Diazo- und Methylgruppen zu einem neuen, fünfgliedrigen Ring zusammentreten. Dass hierbei die Methylgruppe nicht intakt geblieben war, ging aus dem Verhalten der Substanz gegen Oxydationsmittel hervor, welch letztere nämlich keine Karboxylgruppe zu erzeugen vermochten. Merkwürdig ist es, dass an dem Orthotoluidin bei der Diazotierung die Indazolbildung niemals beobachtet wurde.

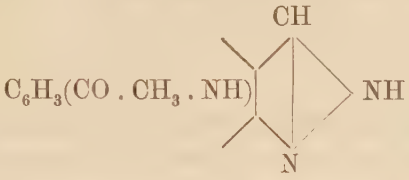
Der Beweis der Richtigkeit der Constitution wurde einerseits dadurch erbracht, dass das Nitroindazol



[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIII, S. 3636.

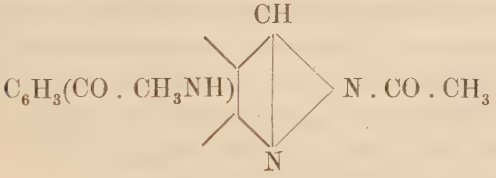
reduziert wurde und dass es gelang, das entstandene Amidoindazol durch Diazotierung in das Oxyindazol überzuführen, andererseits aber auch die Nitrogruppe eliminiert werden konnte und man so zu dem Indazol kam, welches sich mit dem E. Fischers identisch erwies.

Ein weiterer Weg zu Substitutionsprodukten wurde von diesen Forschern in einem späteren Bericht[1]) des Näheren angegeben. Während durch Acetylieren des aus dem Nitroindazol entstandenen Amidoindazols durch Eisessig eine $CO.CH_3$-Gruppe zur Amidogruppe tritt,



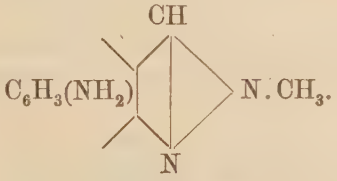
Monoacetylamidoindazol,

gehen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zwei $CO.CH_3$-Gruppen in die Verbindung ein, von denen die eine ein Wasserstoffatom der Amidogruppe, die andere ein Wasserstoffatom der Imidgruppe substituiert.



Diacetylamidoindazol.

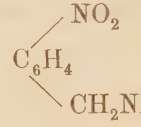
Der (l. c.) angegebene Methyläther des Nitroindazols wurde der Reduktion unterworfen und kam man so zu der entsprechenden Amidobase.



[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV, 3149.

Durch diese Reaktionen war die Entstehung der Indazolderivate aus dem Nitroorthotoluidin durch Diazotierung ausser Zweifel gestellt.

Die Möglichkeit, zu Substitutionsprodukten des Indazols zu gelangen, erschloss sich fernerhin durch die Reduktion der o-nitrobenzylierten, aromatischen Basen von der allgemeinen Formel:

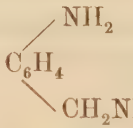


(R = aromat. Rest)

mit Zinn und Salzsäure.

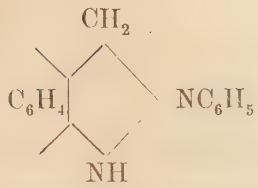
Letztere entstehen durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf primäre, aromatische Amine, und zwar wendet man auf ein Molekül des ersteren mindestens zwei Moleküle der letzteren an. Diese Mononitrobenzylbasen geben bei der Reduktion die Indazole, während ihre Acyl-Verbindungen zu Chinazolinderivaten führen[1]).

C. Paal und F. Krecke gelangten bei ihren Arbeiten über die Dihydrochinazoline[2]) zum Phenylindazol, über welches C. Paal des Näheren berichtete[3]). Bemerkenswert ist, dass die Entstehung dieser Base an die Anwendung des sauren Reduktionsmittels gebunden ist, während durch gelindere Reduktionsmittel das zu erwartende o-Amidobenzylanilin entsteht.



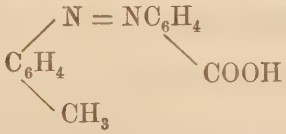
Der Umstand, dass bei der Reduktion mit metallischem Natrium nur ein Phenyldihydroindazol

[1]) Ber. d. chem. Ges. XIV, 2896.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIII, 2635.
[3]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 959.

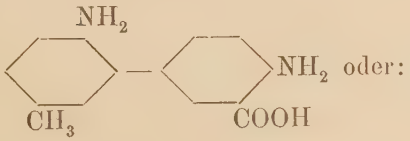


und bei der Oxydation eine Azobenzolmonocarbonsäure entsteht, beweist die Richtigkeit der Constitutionsformel.

Die verschiedenen auf diese Weise darstellbaren Azobenzolcarbonsäuren führen ihrerseits wieder durch alkalische Reduktion zu Hydrazosäuren. Durch Reduktion in saurer Lösung gelangt man zu bis dahin noch nicht bekannten Benzidinderivaten. Der Weg hierzu ist von C. Paal[1]) gefunden und weiter verfolgt worden. Vorausgesetzt ist natürlich, dass für den letztern Fall die Para-Stellungen der beiden Benzolkerne noch nicht besetzt sind. Bei dem p-Chlorphenylindazol und den analogen Verbindungen führte die Reduktion in alkalischer Lösung zu den zu erwartenden Hydrazosäuren. C. Paal und E. Fritzweiler[2]) beschäftigten sich mit der Feststellung des Reaktionsverlaufs der para substituierten Azobenzolsäuren bei Anwendung von sauren Reduktionsmitteln, indem sie von dem 2 (n) p-Tolylindazol ausgingen. Die Untersuchungen, ob der aus der p-Toluolazobenzoësäure

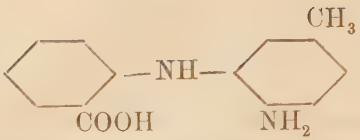


entstandenen Verbindung die Formel:



---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 3058.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXV, 3167.



zukomme, sind noch nicht zu einem definitiven Abschluss gelangt.

Interessant ist die Auffindung des Indazols von Heusler[1]). Während der Forscher mit Toluol-p-diazo-p-toluid und Essigsäureanhydrid zum Toluol-p-diazo-acet-p-toluid

$$CH_3(_1) . C_6H_4 . (4)N = N - N(4)C_6H_4CH_3(_1)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad CO . CH_3$$

kam, erhielt er aus o-Azotoluol item Acettoluid und Indazol

$$C_6H_4\begin{matrix}(_1)CH_3\\(_2)N = N - N - C_6H_4CH_3\end{matrix} + O(COCH_3)_2 = C_7H_6N_2 + CH_3COOH + CH_3C_6H_4NHCOCH_3.$$

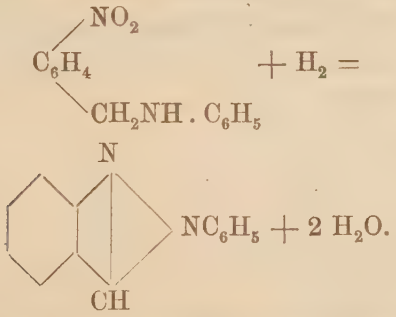
Die mannigfachen Reaktionen, welche zu Indazolen bezw. Indazolderivaten führten, sowie die Umwandlungen, welche letztere zu erleiden im stande sind, haben der organischen Chemie ein weiteres interessantes und ausgiebiges Feld erschlossen. Es sei mir gestattet, im Folgenden über einige Versuche und Beobachtungen auf diesem Gebiete zu berichten.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 3160.

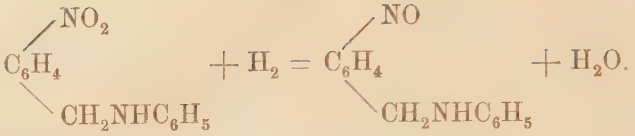
Theoretischer Teil.

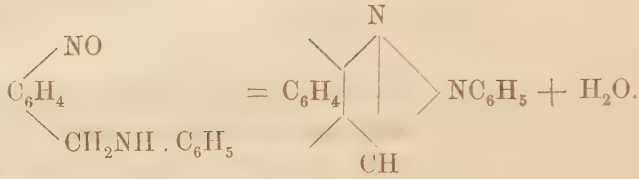
Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit ist es, die neue Synthese von Azobenzolcarbonsäuren, welche man, wie aus den Arbeiten C. Paals[1])[2]) ersichtlich, aus den o-nitrobenzylierten Aminen erhält, an einigen weitern Substitutionsprodukten zu bestätigen. Auch wurden einige Derivate des Phenylindazols direkt dargestellt. Der Weg, der hierzu gegeben ist, führt, vom o-Nitrobenzylanilin ausgehend, zum 2 Iz-Phenylindazol. Diese Base erhält man, wie bereits erwähnt, durch Reduktion des erstern mit Zinn und Salzsäure. Es kommt bei der Reduktion die Bildung des Indazolringes zu stande.



Diese Reaktion verläuft in zwei Phasen und zwar so, dass die Nitrogruppe des o-nitrobenzylierten Amins zur Nitrosogruppe reduziert wird und dass aus dem entstandenen o-Nitrosobenzylanilin das Phenylindazol unter Wasserabspaltung und Ringschliessung entsteht; ein Prozess, der aus dem Schema erhellt:

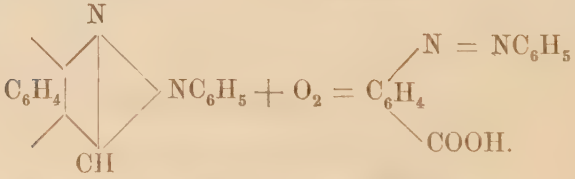
[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 959.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 3058.

1) 

2) 

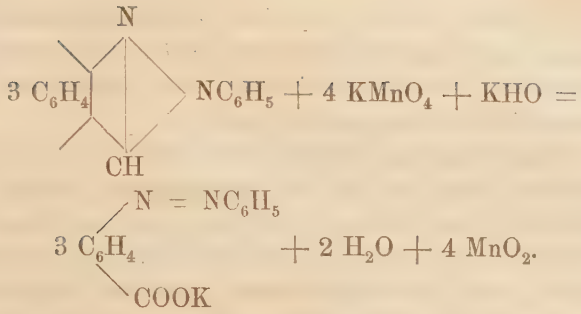
Es zeigte sich, dass das 2 Iz-Phenylindazol durch mancherlei Agentien, wie salpetrige Säure, Essigsäureanhydrid, Natriumnitrit, Natriumacetat mit Eisessig u. s. w. nicht verändert wurde. Durch die Passivität gegen Eisessig wurde die tertiäre Bindung der Stickstoffatome dargethan, die auch durch die Bildung eines Jodmethylats eine direkte Bestätigung erfuhr.

Durch Oxydation des Phenylindazols mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung kommt man zur Azobenzolorthocarbonsäure.



Es wurde die Einwirkung einiger weiteren Oxydationsmittel auf das Phenylindazol beobachtet. Bedient man sich z. B. des Kaliumpermanganates oder heisser verdünnter Salpetersäure, so kommt man mit diesen Oxydationsmitteln zum gleichen Resultat wie bei der Anwendung der Chromsäure in Eisessig, nur sind die Ausbeuten geringer.

Der Prozess erklärt sich mit Kaliumpermanganat also:



Eine Anzahl Substitutionsprodukte des o-Nitrobenzylanilins, wie z. B. o-Nitrobenzyl-p-chloranilin, o-Nitrobenzyl-p-bromanilin, o-Nitrobenzyl-p-phenetidin, wurden von C. Paal in der (l. c.) angegebenen analogen Weise reduziert und führten zu den zu erwartenden Substitutionsprodukten des Phenylindazols: p-Chlorphenylindazol, p-Bromphenylindazol, Phenetylindazol, p-Oxyphenylindazol u. s. w. Ich liess auf das Phenylindazol einige Reagentien, wie z. B. rauchende Salpetersäure und Brom, direkt einwirken und führte die entstandenen Nitrierungs- bezw. Bromierungsprodukte durch Oxydation in die entsprechenden Azocarbonsäurederivate über.

Lässt man Anhydrid-haltige Schwefelsäure auf Phenylindazol einwirken, so entstehen zwei isomere Phenylindazolmonosulfosäuren: $C_{13}H_{10}N_2SO_3$.

Durch rauchende Salpetersäure in der Kälte erhält man zwei Isomere des Nitro-Iz-(2) Phenylindazols, von denen das höher schmelzende in vorwiegender Menge entsteht.

$$C_{13}H_{10}N_2 + HNO_3 = C_{13}H_9N_3O_2 + H_2O.$$

Dieses wurde der Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung ausgesetzt, worauf alsdann in roten Krystallnadeln eine Nitroazobenzol-o-Carbonsäure resultierte, deren Bildung durch folgende empirische Gleichung interpretiert wird.

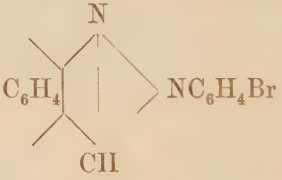
$$C_{13}H_9(NO_2)N_2 + O_2 = C_{12}H_8(NO_2)N_2.COOH.$$

Es gelingt nicht, aus dem Nitrophenylindazol ein Amidophenylindazol herzustellen, da das letztere höchst unbeständig ist und in kürzester Zeit, schon durch den Sauerstoff der Luft, oxydiert wird.

Lässt man im geschlossenen Rohr ein oder zwei Moleküle Brom bei 120° in eisessigsaurer Lösung auf 1 Molekül Phenylindazol einwirken, so kommt man zu Bromderivaten, und zwar beobachtet man die Eigentümlichkeit, dass das Phenylindazol auch bei der für ein Monobromid berechneten Menge Brom zur Bildung eines Tribromids neigt, während ersteres nur in geringer Quantität als Nebenprodukt entsteht. Zum gleichen Resultat kommt man durch Kochen des Phenylindazols mit Brom in eisessigsaurer Lösung am Rückflusskühler.

$$2\,C_{13}H_{10}N_2 + 4\,Br_2 = C_{13}H_9N_2Br + C_{13}H_7N_2Br_3 + 4\,HBr.$$

Der Schmelzpunkt des entstandenen Monobromphenylindazols, der bei 147° liegt, legt die Annahme nahe, dass dasselbe mit dem bereits dargestellten (l. c.) 2(n) p-Bromphenylindazol von der Constitution



identisch sei.

Die Oxydation des Tribromphenylindazols wurde in der analogen Weise wie beim Nitrophenylindazol ausgeführt und führte zu einer Tribromazobenzolcarbonsäure

$$C_{13}H_7N_2Br_3 + O_2 = C_{13}H_7N_2Br_3O_2.$$

Von den oben erwähnten Phenylindazolmonosulfosäuren stellte ich die Natrium-, Baryum-, Blei-, Kupfer- und Zinksalze dar.

Experimenteller Teil.

Darstellung von Phenylindazol.

o-Nitrobenzylanilin wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Zinn und der genügenden Quantität absoluten Alkohols rückfliessend gekocht und unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure der Reduktion unterzogen. Das Zinndoppelsalz krystallisiert nach längerem Stehen aus der Reduktionsflüssigkeit aus. Mit überschüssigem Schwefelammonium verreibt man dasselbe und verdünnt nach einigen Stunden das Gemisch mit Wasser, filtriert ab und wäscht den Rückstand gut aus. Derselbe wird sodann mit viel Weingeist ausgekocht, der Auszug eingeengt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Das Phenylindazol fällt so rein aus und bedarf keiner weiteren Reinigung.

Stumpft man die überschüssige Salzsäure in der Reduktionsflüssigkeit mit Ammoniak nahezu ab, so krystallisiert das Zinnsalz in stäbchenförmigen Krystallen aus, während die Base allein in Lösung bleibt. Nachdem man die Lösung vom anorganischen Salze abgegossen hat, kann man auch auf folgende Weise weiter arbeiten.

Unter guter Kühlung wird tropfenweise Natronlauge im Überschuss zugegeben und die breiige Masse in Wasser gegossen. Der getrocknete Niederschlag wird mit absolutem Alkohol ausgekocht, der Alkohol abdestilliert und die restierende Base mit Salzsäure in Lösung gebracht. Durch Zusatz von Wasser dissociiert

das salzsaure Salz der Base wieder und letztere fällt zu Boden. Man wäscht mit sehr verdünntem Ammoniak gut aus und krystallisiert sodann aus Alkohol um. Beim Überhitzen oder bei zu starkem Wasserzusatz der alkoholischen Lösung fällt ein Teil des Phenylindazols als braunes in der Kälte erstarrendes Öl zu Boden, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren ein schönes kleinkrystallinisches Phenylindazol liefert. Die Base stellt bei 83° schmelzende weisse Nadeln dar.

Einwirkung des Kaliumpermanganates auf Phenylindazol.

Zur Ausführung der Operation wurde ein Atom Sauerstoff mehr angewandt, als für ein Molekül Phenylindazol erforderlich war.

Drei Gramm Kaliumhydroxyd, zwei Gramm Base und hundert Gramm Wasser wurden zum Sieden erhitzt. Die Base schwimmt in dem Gemisch in Form von Öltropfen. Unter heftigem Schütteln und weiterm Erhitzen wurde nach und nach eine heisse Lösung von vier Gramm Kaliumpermanganat in fünfhundert Gramm Wasser zugesetzt. Die Reaktion tritt anfangs sofort ein, verlangsamt sich jedoch gegen das Ende. Behufs Zerstörung des überschüssigen Kaliumpermanganats setzt man einige Tropfen Weingeist zu. Die nach dem Dekantieren abfiltrierte gelbe Lösung wurde auf ein Drittel ihres Volumens eingeengt und mit verdünnter Schwefelsäure die entstandene Azosäure ausgefällt, zur weitern Reinigung der Niederschlag in schwach ammoniakalischer Lösung aufgenommen und wiederum gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert erhält man so in roten Nadeln die reine Azobenzolorthocarbonsäure. Schmelzpunkt 95°.

Selbige erwies sich in ihren Eigenschaften mit der auf anderem Wege gewonnenen Säure (l. c.) identisch. Die Analyse ergab Werte, welche diese Annahme bestätigten.

Wie schon erwähnt, ist jedoch die Oxydation mit Chromsäure in eisessigsaurer Lösung der bessern Ausbeute wegen vorzuziehen.

0,113 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 0,285 CO_2 und 0,0475 H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
p. c.	p. c.
69,02 C	68,76 C
4,43 H.	4,66 H.

Einwirkung der gewöhnlichen Salpetersäure auf Phenylindazol.

Ein Teil der Base wurde mit Salpetersäure gelinde erwärmt. Es trat eine heftige Reaktion ein und wurde beim Auftreten der Untersalpetersäuredämpfe die Einwirkung ausgesetzt, indem man die Reaktionsflüssigkeit in viel kaltes Wasser goss. Das Reaktionsprodukt fiel dabei in rotgelben Flocken zu Boden. Dieselben lösten sich teilweise in Alkali und fielen auf Zusatz von Mineralsäuren wieder aus. Die geringen Mengen, die man durch letztere Ausfällung erhält, zeigen den Schmelzpunkt der Azobenzolorthocarbonsäure — 95° —. Von einer näheren Untersuchung des Gesamtgemisches, welches Nitrierungs- und Oxydationsprodukte mit harzigen Verunreinigungen gemischt enthielt, wurde Abstand genommen.

Nitrophenylindazol.

$C_{13}H_9N_3O_2$.

Bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf Phenylindazol in der Kälte entsteht ein Gemenge zweier isomerer Mononitroderivate und nicht, wie ebenfalls nicht ausgeschlossen wäre, eine Azobenzolcarbonsäure unter Auflösung des Indazolringes.

Die Nitrierung wurde zuerst unter Abkühlung, sodann bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Teil Phenylindazol auf sechs Teile rauchende Salpetersäure vorgenommen. Erst nach fünfstündigem Stehen war die Nitrierung beendet. Den gelben Brei giesst man unter Umrühren in die sechs- bis achtfache Menge Eiswasser, worauf sich das Reaktionsprodukt in krystallinischen Flocken zu Boden setzt. Es gelang auch bei etwas gesteigerter Temperatur nicht, ein Dinitrophenylindazol zu erhalten. Das Nitrierungsverfahren bei gewöhnlicher Temperatur ist geeignet, die Nitrierung ganz zu Ende zu führen, was bei dauernder Abkühlung nicht völlig geschieht, während jedoch Temperaturen von 30—40° der Nitrierung durchaus störend entgegenwirken. Die Ausbeute betrug 70% der theoretischen Menge.

Das Reaktionsprodukt war ein Gemenge zweier Isomeren, von denen das höher schmelzende in vorwiegender Menge entstanden war. Dasselbe fiel aus absolutem Alkohol in krystallinischen Körnchen zu Boden. Durch Krystallisation aus Eisessig erhält man es in schönen gelben, glänzenden Blättchen. Schmelzpunkt 184°. Es löst sich in den meisten der gebräuchlichen organischen Lösungsmittel.

Analyse:

0,150 g Substanz gaben mit CuO verbrannt 0,358 g CO_2 und 0,055 H_2O.

0,072 g Substanz lieferten mit CuO verbrannt 11,5 ccm N bei 746 mm Barometerstand und 21° Temperatur.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_2$:	Gefunden:	
p. c.	p. c.	
	I.	II.
65,27 C	65,06 C.	
3,76 H	4,07 H.	
17,57 N.		17,80 N.

Das andere bei 174° schmelzende Isomere fällt aus der alkoholischen Lösung bei Zusatz von Wasser aus und besitzt eine etwas hellere Farbe als das erstgenannte. Es ist leichter löslich als sein Isomeres. Die Analyse lieferte Werte, welche auch für ein Monosubstitutionsprodukt stimmten.

0,153 g Substanz gaben, mit CuO verbrannt, 24 ccm N bei 750 mm reduziertem Barometerstand und 18° Temperatur.

Berechnet für $C_{13}H_9C_3O_2$:	Gefunden:
17,57 % N.	17,85 % N.

Die schwache Base Phenylindazol verliert durch den Eintritt der stark negativen Nitrogruppe ihren basischen Charakter vollständig.

Zu den weitern Experimenten wurde das bei 184° schmelzende Nitrophenylindazol in Anwendung gebracht.

Amidophenylindazol.
$C_{13}H_{11}N_3$.

Dasselbe ist höchst unbeständig. Die Reduktion wurde mit Zinn und Salzsäure und mit Zink und Salzsäure vorgenommen.

Die ätherischen Auszüge der beiden mit Wasser versetzten und alkalisierten Lösungen nahmen jeweils baldigst an der Luft eine grünliche Farbe an, und nach dem Verjagen des Äthers restierte eine grüne Schmiere, die mit Salzsäure ein mikrokrystallinisches Aussehen zeigte.

Auch mit Zinkstaub und Eisessig reduzierte ich das Nitrophenylindazol. Die eisessigsaure Lösung wurde in Wasser filtriert. Das Reduktionsprodukt fiel dabei in gelben Wolken zu Boden, welche schon nach kurzem Stehen unter Wasser eine schmutzig grüne Färbung annahmen und nicht zur Krystallisation gebracht werden konnten. Die Zersetzlichkeit der Base liess daher keine nähere Untersuchung zu.

Nitroazobenzolorthocarbonsäure.

$C_{13}H_9N_3O_4$.

Ein Molekül Nitrophenylindazol wurde mit zwei Molekülen Chromsäure, etwas mehr als der berechneten Menge, und Eisessig zwei und eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht. Die grünbraune Reaktionsflüssigkeit wurde nach dem Erkalten in Eiswasser gegossen, worauf die Nitroazobenzolorthocarbonsäure in roten krystallinischen Flocken ausfiel. Diese wurden ausgewaschen und mit sehr verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht. Durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure fiel sodann die fast reine Säure wieder aus.

Besser gelingt die Trennung vom Oxydationsgemisch auf folgende Art. Man giesst wie oben die erkaltete Reaktionsflüssigkeit in Eiswasser und bringt durch Ausschütteln mit Äther die Flocken in Lösung. Die grüne wässrige Flüssigkeit wird vom roten Ätherauszug getrennt und letzterer mit sehr verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Der Äther wird dabei wiederum fast farblos, und aus der intensiv rot gefärbten Natriumsalzlösung, die man auf dem Wasserbad vom Äther völlig befreit, erhält man wie oben die freie Säure. Dieselbe löst sich überaus leicht, sogar schon in der Kälte, in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

Aus der vorsichtig mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung krystallisiert die Säure in prachtvollen roten Nadeln. Schmelzpunkt 135°.

Aus der Lösung des Ammoniumsalzes krystallisiert auf Zusatz von concentrierter Natronlauge das Natriumsalz in roten Krystallen aus.

Analyse: 0,223 g Substanz wurden im geschlossenen Rohr mit Bleichromat verbrannt. Es wurde gefunden: 0,47 g CO_2 und 0,0782 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_9N_3O_4$:	Gefunden:
p. c.	p. c.
57,56 C	57,40 C
3,32 H	3,89 H.

Tribromphenylindazol.

$C_{13}H_7N_2Br_3$.

Halogensubstitutionsprodukte des Phenylindazols sind auf synthetischem Wege durch Reduktion der entsprechenden halogenisierten o-nitrobenzylierten Basen schon dargestellt worden. Auch durch Behandlung des Phenylindazols mit den Halogenen lassen sich derartige Verbindungen darstellen.

Ein Molekül Phenylindazol wurde in Eisessig gelöst, nach und nach vier Atome Brom zugegeben und die Lösung sechs Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das Reaktionsprodukt, welches beim Erkalten aus der concentrierten Lösung krystallinisch ausfiel, wurde mehrmals umkrystallisiert und das Tribromid so von den anhängenden Nebenprodukten getrennt. Dasselbe löst sich sehr schwer in absolutem Alkohol, leichter in Benzol, Eisessig und Chloroform. Benzol-Ligroïn ist zum Umkrystallisieren nicht geeignet, da der Körper aus ihm in unreinem Zustande ausfällt. Aus absolutem Alkohol fällt er nach der Behandlung mit Tierkohle auf Wasserzusatz in weissen krystallinischen Flocken. Am reinsten erhält man das Tribromid, wenn man es mit einer zur Lösung ungenügenden Menge Alkohol kocht und bis zur Lösung tropfenweise Benzol zusetzt.

Weisse, bei 204° schmelzende Nadeln.

Analyse: 0,178 g Subst. gaben, mit CuO bei vorgelegter Silberspirale verbrannt, 0,2335 g CO_2 u. 0,028 g H_2O.

0,1875 g Substanz wurden im geschlossenen Rohr mit Silbernitrat und Salpetersäure erhitzt. Das erhaltene AgBr betrug 0,244 g.

Berechnet für $C_{13}H_7Br_3N_2$:	Gefunden:
C = 36,19 %	35,77 %
H = 1,62 %	1,74 %
Br = 55,69 %.	55,35 %.

Eine bessere Ausbeute erhält man durch eineinhalbstündiges Erhitzen der angegebenen Mengen Phenyl-

indazol und Brom mit Eisessig im geschlossenen Rohr. Die Temperatur darf jedoch 110—120° nicht übersteigen, da sonst Verharzung eintritt.

Um den Beweis zu erbringen, dass das als Nebenprodukt entstandene Monobromphenylindazol mit dem früher bereits beschriebenen (l. c.) identisch sei, variierte ich den Prozess in der Weise, dass auf ein Molekül Phenylindazol $2^1/_2$ Atome Brom im Einschlussrohr unter den angegebenen Bedingungen einwirkten. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene und abfiltrierte Krystallmasse wurde aus Alkohol fraktioniert gefällt. Es wurde so die Hauptmenge vom Schmelzpunkt 204° neben dem geringeren Quantum, welches annähernd den Schmelzpunkt des Monobromids besass, erhalten. Letzteres war noch nicht ganz rein und in zu geringer Menge entstanden, um weiteres damit vorzunehmen.

Es liegt also hier die eigentümliche Erscheinung vor, dass das Tribromid, selbst bei Anwesenheit der für das Monobromid berechneten Menge Brom sich mit Vorliebe bildet, während natürlich ein Teil des Phenylindazols unverändert bleibt. Das so erhaltene Tribromphenylindazol hatte die Eigenschaften und das Aussehen des oben beschriebenen.

Monobromphenylindazol.
$C_{13}H_9N_2Br$.

Das bei der für ein Dibromid berechneten Menge Brom neben dem Tribromphenylindazol entstandene Monoderivat ist leichter löslich als ersteres. Es krystallisiert in kleinen verwachsenen Nädelchen vom Schmelzpunkt 147°.

Die Analyse lieferte folgende Daten: 0,1115 g Substanz gaben, mit Silbernitrat und Salpetersäure im geschlossenen Rohr erhitzt, 0,076 g Ag Br.

Berechnet für $C_{13}H_9N_2Br$:	Gefunden:
29,30 % Br.	28,96 % Br.

Tribromazocarbonsäure.

$C_{13}H_7N_2Br_3O_2$.

In analoger Weise wie das Nitrophenylindazol wurde das Tribromphenylindazol in die entsprechende Azobenzolorthocarbonsäure übergeführt.

Ein Molekül Tribromphenylindazol wurde mit zwei Molekülen Chromsäure in eisessigsaurer Lösung drei bis vier Stunden am Rückflusskühler gekocht. In Eiswasser gegossen fiel die Azosäure in roten krystallinischen Flocken zu Boden. Diese wurden abfiltriert, in verdünnter Alkalilösung aufgenommen, durch verdünnte Schwefelsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Die Säure ist in Eisessig, Alkohol, Benzol und Äther sehr leicht — schon in der Kälte — löslich. Aus der vorsichtig mit Wasser versetzten alkoholischen Lösung krystallisiert sie in intensiv roten Nadeln aus, welche bei 151° schmelzen. Leider war die Ausbeute so gering, dass auf eine eingehendere Untersuchung verzichtet werden musste.

Sulfonierung des Phenylindazols.

Fünf Gramm Phenylindazol wurden mit etwas concentrierter Schwefelsäure übergossen und zehn Gramm Anhydrid-haltige Schwefelsäure eingetragen. Die Temperatur des im Ölbad erhitzten Gemisches darf 130° nicht übersteigen, da sonst das Phenylindazol verkohlt.

Das Ende der Reaktion lässt sich dadurch nachweisen, dass ein Tropfen der Flüssigkeit sich klar in Wasser löst. Nach dem Erkalten wurde das Säuregemisch in viel Wasser gegossen, wobei die entstandene Phenylindazolmonosulfosäure in Lösung ging. Aus dieser wässrigen Lösung gelang die Darstellung verschiedener Salze der Phenylindazolmonosulfosäure. Aus dem Bleisalz lässt sich die freie Säure isolieren und rein erhalten.

Phenylindazolmonosulfosaures Natrium.
$C_{13}H_9N_2SO_3Na$.

Das mit der fünffachen Menge Wasser versetzte Sulfonierungsgemisch wurde im Scheidetrichter mit einer kalt gesättigten Kochsalzlösung heftig und längere Zeit durchgeschüttelt. Gleichzeitig giebt man noch so lange fein gepulvertes Kochsalz zu, bis nichts mehr in Lösung geht. In leichten weissgrauen Wolken scheidet sich das Natriumsalz der Phenylindazolmonosulfosäure auf der Oberfläche ab. Es wurde abfiltriert und mit gesättigter Kochsalzlösung gut ausgewaschen. Zur weitern Reinigung löst man es in absolutem Alkohol und fällt es durch absoluten Äther wiederum aus. Aus wenig Wasser krystallisiert das Salz sodann in schönen langen weissen Nadeln.

Analyse: 0,221 g Substanz gaben 0,039 g Na_2CO_3.

Berechnet für $C_{13}H_9N_2SO_3$:	Gefunden:
7,77 % Na.	7,60 % Na.

Phenylindazolmonosulfosaures Baryum.
$(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Ba$.

Das mit der zehnfachen Menge Wasser versetzte Sulfonierungsgemisch wurde mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt. Das ausfallende Baryumsulfat reisst hierbei ziemliche Mengen des an und für sich löslichen phenylindazolmonosulfosauren Baryums nieder. Um dieses in Lösung überzuführen, wurde die Flüssigkeit samt dem Niederschlage zum Sieden erhitzt und sodann vom schwefelsauren Baryt abfiltriert. Das überschüssige Baryumhydroxyd wird durch Einleiten von Kohlensäure entfernt.

Aus der eingeengten concentrierten Lösung fällt das Baryumsalz in weissen krystallinischen Krusten aus. Ich hatte hierbei Gelegenheit, zu beobachten, dass die verschiedene Löslichkeit des ausgefallenen Baryumsalzes

die Annahme zweier isomerer Sulfosäuren begünstige. In der That gelang die Trennung aus dem Bleisalz. Dass nicht eine Phenylindazolmono- und -disulfosäure vorlag, erhellte daraus, dass die Analysen der Salze sowohl als die der reinen Säuren und der eines Gemenges der Isomeren (cf. unten) sämtlich nur auf ein Monosubstitutionsprodukt stimmende Zahlen lieferten. Lässt man die Baryumsalze aus der verdünnten wässerigen Lösung langsam auskrystallisieren, so fällt das eine in zusammenhängenden weissen Flitterchen, das andere in kleinen Körnchen zu Boden.

Analyse des erstgenannten:

0,438 g Substanz wurde als $BaSO_4$ gefällt. Gefundenes $BaSO_4$ 0,155 g.

Berechnet für $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Ba$:	Gefunden:
20,00 %.	20,50 %.

Phenylindazolmonosulfosaures Blei.

$(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Pb$.

Das mit der fünfzehnfachen Menge Wasser verdünnte Sulfonierungsgemisch wurde mit Kalilauge bis zur neutralen Reaktion versetzt. Eine schwach saure Reaktion ist wohl noch zulässig. Zu der Flüssigkeit giebt man sodann etwas mehr als die für die zu fällende Menge Schwefelsäure erforderliche Quantität Bleinitrat in Lösung. Das Bleisulfat fällt aus und reisst eine ziemliche Menge phenylindazolmonosulfosaures Bleisalz mit zu Boden. Letzteres wird durch Erhitzen wieder in Lösung übergeführt und der Bleiniederschlag noch wiederholt ausgekocht. Die vereinigten Filtrate engt man ein und stellt sie zur Krystallisation zur Seite. Das Bleisalz fällt dabei in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die einer weiteren Reinigung nicht bedürfen.

Analyse: 0,254 g Substanz wurden als $PbSO_4$ gefällt. Gefundenes $PbSO_4$ 0,10389 g.

Berechnet für $(C_{13}H_9N_2SO_3)_2Pb$:	Gefunden:
27,44 % Pb.	27,91 % Pb.

Die beiden isomeren Phenylindazolsulfosäuren.
$C_{13}H_{10}N_2SO_3$.

Zur Isolierung diente, wie bereits erwähnt, das Bleisalz.

Dasselbe wurde in der notwendigen reichlichen Menge Wasser gelöst, die Lösung mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem eingeengten Filtrat erhält man durch fraktionierte Krystallisation die beiden Isomeren. Die Gesamt-Ausbeute betrug 40% des angewandten Phenylindazols. Das leichter lösliche Isomere, welches in reichlicherer Menge entsteht, krystallisiert aus der concentrierten wässerigen Lösung beim Erkalten in schönen glänzenden, strahlig angeordneten Nadeln, während das andere in kleinen krystallinischen Körnchen ausfällt. Sie schwärzen sich bei ungefähr 300° bezw. 320° ohne zu schmelzen. In Alkohol sind beide nur schwer löslich, in den übrigen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gar nicht. Sie bilden ein in Wasser leicht lösliches Kupfer- und ein schwer lösliches Zinksalz. Das Silbersalz ist in viel kaltem Wasser löslich, leicht schon in heissem. Die concentrierte Lösung der Säuren wird durch Quecksilberchlorid gefällt, jedoch geht das phenylindazolsulfosaure Quecksilber bei gelindem Erwärmen oder beim Verdünnen mit Wasser leicht in Lösung.

Analyse des bei 300° sich schwärzenden Körpers:

0,19 g Substanz wurden mit HNO_3 im geschlossenen Rohr erhitzt. Die Schwefelsäure als $BaSO_4$ bestimmt. Erhaltenes $BaSO_4$ 0,15689 g.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
11,68 % S.	11,33 % S.

0,2125 g Substanz ergaben mit Bleichromat im geschlossenen Rohr verbrannt 0,078 g H_2O und 0,439 g CO_2.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
C = 56,93 %	56,33 %
H = 3,65 %.	4,04 %.

Man kann auch die Sulfosäure direkt aus dem Sulfurierungsgemisch isolieren durch Zugabe von Eisstückchen. Dieselbe wird auf diese Weise in quantitativer Ausbeute gefällt. Auf Thon getrocknet und mit Tierkohle gereinigt, erhält man die beiden Isomeren nach längerem Stehen in den oben angegebenen Krystallformen.

Die Analyse des Gemenges beider lässt die Anwesenheit nur einer SO_3H-Gruppe ausser Zweifel erscheinen.

0,372 g Substanz mit HNO_3 oxydiert ergaben 0,32389 g $BaSO_4$.

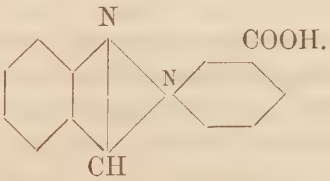
Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2SO_3$:	Gefunden:
11,68 % S.	11,95 % S.

Zur Kenntnis der o-m-Benzidindicarbonsäure.

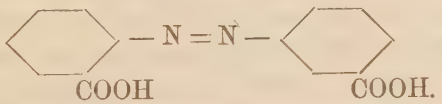
Die Arbeit von C. Paal und E. Fritzweiler[1]) liefert einen neuen Beleg für den glatten Verlauf der Synthese von Benzidinderivaten[2]). Die hier in Rede stehende Synthese führt vom o-Nitrobenzylchlorid und der m-Amidobenzoësäure ausgehend zur o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure

$$NO_2 . C_6H_4 . CH_2 . NH . C_6H_4COOH,$$

welche durch Reduktion in mineralsaurer Lösung ein durch die Carboxylgruppe in meta-Stellung substituiertes Phenylindazol liefert.



Diese m-2 (n) Iz-Indazylbenzoësäure benannte Verbindung lässt sich analog den andern aus o-nitrobenzylierten Aminen dargestellten Indazolderivaten zu einer Azobenzolsäure oxydieren, nämlich zu der o-m-Azobenzoldicarbonsäure.



Da in dieser Säure die beiden Para-Stellungen noch nicht substituiert sind, so musste sie zur Überführung in das entsprechende Benzidinderivat geeignet erscheinen.

---

[1]) Ber. d. chem. Ges. XXV, 3590.
[2]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 3058.

Es zeigte sich, wie zu erwarten, dass die Anwendung von Zinkstaub in alkalischer oder eisessigsaurer Lösung zur o-m-Hydrazobenzoldicarbonsäure

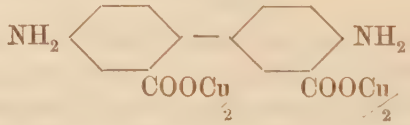
$$COOH . C_6H_4NH . NH . C_6H_4COOH$$

führe, während durch die energischere Reduktion mit Zinn und Salzsäure die intermediär entstehende Hydrazosäure sich sofort zur o-m-Benzidindicarbonsäure umlagerte.

Die letztgenannte Art der Reduktion hat jedoch die Schattenseite, dass beträchtliche Mengen Zinn auch nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff der Benzidindicarbonsäure hartnäckig anhaften.

Mit Kupferacetat fällt in völlig neutraler Lösung das Kupfersalz der Säure als grüngelber amorpher Niederschlag zu Boden. Dasselbe ist weder in Wasser noch in Weingeist löslich, leicht jedoch in schwach saurer oder alkalischer Lösung. Die (l. c.) angegebene Beobachtung der Löslichkeit dieses Salzes in Wasser ist wohl auf einen Ammoniak-Überschuss zurückzuführen.

Unlöslich in alkalisierter oder schwach saurer Lösung sind das Silber und Bleisalz.

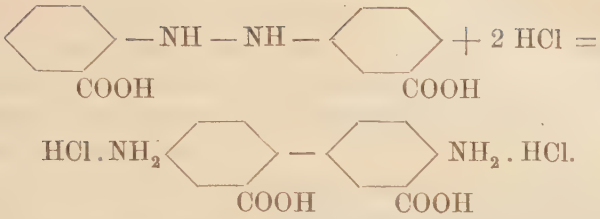


o-m-benzidindicarbonsaures Kupfer.

Um von diesem Kupfersalz zur freien Säure zu gelangen, wurde das Metall durch Schwefelwasserstoff abgeschieden. Die Unbeständigkeit der freien Säure ist jedoch so gross, dass es nicht gelingt, aus dem im CO_2-Strom eingeengten Filtrate mehr als eine verschmierte Masse zu erhalten.

Ich stellte im weitern die Hydrazosäure dar und versuchte die Umlagerung durch Erwärmen mit concentrierter Salzsäure.

Die Umlagerung zum o-m-Benzidindicarbonsäuredichlorhydrat geht recht glatt vor sich.



Die Analyse erwies die Reinheit der Substanz.

Ein Versuch, die Umlagerung der Hydrazosäure mit Schwefelsäure auszuführen, um so zum o-m-Benzidindicarbonsäuredisulfat zu gelangen, missglückte. Ebensowenig gelang die Gewinnung der freien Säure aus dem Bichlorhydrat vermittelst der Behandlung mit Silbersulfat und nachheriger Anwendung von frisch gefälltem Baryumhydroxyd behufs Entfernung der Salzsäure bezw. der Schwefelsäure.

Teils ist es die grosse Zersetzlichkeit der freien Säure, teils sind es die hindernden Eigenschaften der beiden sauren und basischen Gruppen, zumeist jedoch die Unlöslichkeit in Äther, die der Isolierung der freien Benzidindicarbonsäure störend entgegen wirken.

Experimenteller Teil.

Ein Molekül o-Nitrobenzylchlorid und zwei Moleküle m-Amidobenzoësäure löst man in der notwendigen Menge Alkohol und erhitzt rückfliessend 8—10 Stunden. Die Condensation geht alsbald vor sich, und die o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure scheidet sich dabei aus. Durch Versetzen mit Wasser fällt aus dem Reaktionsgemisch die noch in Lösung befindliche Säure aus, während das Chlorhydrat der Amidobenzoësäure gelöst bleibt. Erstere wurde mit Wasser zur Entfernung anhaftender Amidobenzoësäure ausgekocht und war sodann zur weitern Verarbeitung schon genügend gereinigt.

Je zehn Gramm o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure, 90 Gramm absoluter Alkohol und 10 Gramm Zinn wurden unter zeitweiligem Zusatz von Salzsäure 30—35 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Die klare hellbraune Lösung wurde vom ungelösten Zinn sodann abgegossen und in viel heisses Wasser eingetragen, wodurch Dissociation des Zinndoppelsalzes eintritt. Die m-2 (n) Indazylbenzoësäure fällt hierbei in Öltropfen aus, erstarrt jedoch beim Erkalten krystallinisch. Von der Mutterlauge getrennt und ausgewaschen, bringt man sie mit verdünnter Natronlauge in Lösung, filtriert von dem nebenbei entstandenen Indazylbenzoësäureäthylester ab und fällt mit verdünnter Schwefelsäure die Säure wieder aus. Sie wird in absolutem Alkohol gelöst, wobei das mitgerissene Zinnsalz zurück bleibt. Nach

starkem Einengen der alkoholischen Lösung fällt durch vorsichtigen Wasserzusatz die reine Indazylbenzoësäure in weissen concentrisch gruppierten Nadeln aus. Die Ausbeute beträgt 40% der angewandten o-Nitrobenzyl-m-amidobenzoësäure.

Zu einem Molekül Indazylbenzoësäure in eisessigsaurer Lösung werden zwei Moleküle Chromsäure gleichfalls in eisessigsaurer Lösung nach und nach zugegeben und 3 Stunden rückfliessend gekocht bis zur ausgesprochenen Grünfärbung. Zur Anwendung kommt die zehnfache Menge des Lösungsmittels. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsflüssigkeit in Wasser gegossen, worauf sie in ziegelroten Flocken zu Boden fällt. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen bringt man sie mit verdünntem Ammoniak wieder in Lösung. Die Lösung muss jedoch erhitzt werden behufs Fällung anhaftender Chromsalze. Aus dem klaren Filtrat fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Azobenzol-o-m-dicarbonsäure in zur Bearbeitung genügender Reinheit aus.

Die Reduktion derselben geht schnell und glatt vor sich. Bei gelindem Erhitzen tritt alsbald Hellfärbung ein und die Reaktion kann als beendet angesehen werden.

Die vom ungelösten Zinn befreite Reduktionsflüssigkeit wird mit der fünfzehnfachen Menge Wasser verdünnt, in der Wärme mit Schwefelwasserstoff gefällt, zur Trockne eingedampft und wiederum in Wasser aufgenommen. Nachdem man nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet hat, wird nach der Filtration und Verdampfung des letzteren mit Ammoniak neutralisiert.

Benzidin-o-m-dicarbonsaures Kupfer.

$C_{14}H_{10}N_2O_4Cu$.

Auf Zusatz von Kupferacetat zur neutralen Lösung des Ammonsalzes fällt das Kupfersalz der Benzidindicarbonsäure als grüngelber Niederschlag zu Boden. Dasselbe wurde sorgfältig ausgewaschen.

Analyse: 0,1675 g Substanz gaben, mit NaOH gefällt, 0,03928 g CuO.

Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_4Cu$:	Gefunden:
18,92 % Cu.	18,70 % Cu.

In gleicher Weise erhält man das Blei und Silbersalz. Letzteres ist jedoch höchst unbeständig.

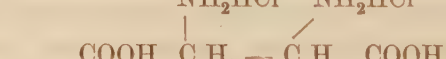
Zerlegt man das Kupfersalz mit Schwefelwasserstoff und verjagt letzteren, so hat man die freie Benzidindicarbonsäure in Lösung. Dieselbe wird jedoch von Äther nicht aufgenommen. Beim Abdampfen der wässrigen Lösung in einer Kohlensäure-Atmosphäre zersetzt sich dieselbe, und es hinterbleibt eine bläuliche, schmierige Masse.

Benzidin-o-m-dicarbonsäuredichlorhydrat.

$C_{14}H_{14}N_2O_4Cl_2$.

Da sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff das Zinn nicht vollständig entfernen lässt, wurde zur Darstellung dieses Salzes die leicht rein zu erhaltende Hydrazosäure mit Salzsäure umgelagert. Die Azobenzol-o-m-dicarbonsäure wurde in ammoniakalischer Lösung mit Zinkstaub bis zur Entfärbung schwach erwärmt, filtriert und die Hydrazo-o-m-dicarbonsäure mit Essigsäure ausgefällt. Dieselbe zeigt das Bestreben, schon an der Luft sich wieder zu oxydieren. Es ist daher rasches Arbeiten geboten. Um die der Fällung anhaftenden Zinkspuren zu entfernen, extrahiert man die Flüssigkeit wiederholt mit Äther und erhält so nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels die reine Hydrazosäure.

Zur Umwandlung in das Benzidinderivat



giebt man zu der Hydrazosäure wenig Wasser und concentrierte Salzsäure, bis ein dünner Brei entstanden ist.

Dieser wird erhitzt. Man beobachtet dabei ein Aufquellen der Masse, welches als Ende der Reaktion anzusehen ist. Darauf wird das Reaktionsprodukt mit heissem Wasser in Lösung gebracht und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Das Bichlorhydrat fällt so kleinkrystallinisch aus. Um aus der Mutterlauge weitere Mengen zu gewinnen, wurde dieselbe im Wasserstoffstrom eingedampft. Trotzdem trat Zersetzung ein, so dass sich nach dem Verdampfen das Übrigbleibende als verharzt erwies.

Die auskrystallisierte Säure wurde in alkoholischer Lösung mit Tierkohle behandelt und im verdunkelten Evacuator zur Krystallisation gebracht.

Das kleinkrystallinische Präparat, das einen Stich ins Violette hatte, schwärzt sich bei 232°.

Analyse: 0,1055 g Substanz ergaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,190 g CO_2 und 0,0435 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$ 2 HCl:	Gefunden:
C = 48,70 %	49,09 %
H = 4,05 %.	4,57 %.

0,163 g Substanz gaben mit $AgNO_3$ 0,133 g AgCl.

Berechnet für $C_{14}H_{12}N_2O_4$. 2HCl:	Gefunden:
HCl = 21,15 %.	20,74 %.

Eine Ausfällung aus einer concentrierten Lösung des Salzes auf Zusatz von Natriumacetat hatte ich nicht zu beobachten Gelegenheit und wird die (l. c.) wahrgenommene Fällung jedenfalls durch das Zinnsalz verursacht worden sein.

Das Bichlorhydrat ist in Lösung unbeständig, zumal beim Erwärmen derselben. Die alkoholische Lösung desselben wird durch Äther gänzlich ausgefällt. Die gebräuchlichen organischen Lösungsmittel nehmen es nicht auf. Aus der alkoholischen Lösung des Salzes fällt auf Zusatz von Schwefelsäure das schwefelsaure Salz nicht aus. Das Ammoniumsalz der Säure ist in Wasser löslich.

Das Silbersalz fällt auf Zusatz von Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung, löst sich aber in einigen Tropfen Salpetersäure.

Da, wie bereits erwähnt, die Umlagerung mit Schwefelsäure nicht glatt gelang, so wurde eine weitere Menge des Benzidindicarbonsäuredichlorhydrats durch Umlagerung mit Salzsäure dargestellt. Von letzterer wurde die organische Säure durch Filtration über Glaswolle befreit und sie dann auf Thon getrocknet. Nachdem man sie in Wasser gelöst und von beigemengten Verunreinigungen befreit hat, setzt man die gleiche Gewichtsmenge Silbersulfat zu. Sofort tritt die Umwandlung zu Chlorsilber und Benzidin-o-m-dicarbonsäuresulfat ein. Man filtriert von ersterem ab und fällt die geringe in Lösung gegangene Menge schwefelsaures Silber mit Schwefelwasserstoff. Nach dem Verdampfen des letzteren und dem Einengen erhält man das Sulfat in 1 cm langen büscheligen Nadeln.

Ein Versuch, die Schwefelsäure mit frisch gefälltem Baryumhydroxyd zu entfernen, ergab ein Gemenge von schwefelsaurem Baryt- und unlöslichem benzidindicarbonsaurem Baryt.

Zwar war noch ein geringer Teil der Substanz in Lösung geblieben. Nach dem Einengen in einer Wasserstoff-Atmosphäre erwies sich Aussehen und Ausbeute jedoch so wenig vorteilhaft, dass von einer weitern Untersuchung Abstand genommen werden musste.

Das schwefelsaure Salz der Benzidindicarbonsäure ist beständiger als das salzsaure. Es löst sich in Weingeist, nicht aber in den andern organischen Lösungsmitteln.

Reaktionen der wässrigen Lösungen der Salze.

Mit Kaliumdichromat tritt auf Zusatz eines Tropfens concentrierter Schwefelsäure eine blaue Färbung auf.

Auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid beobachtet man eine intensiv blaue Farbenreaktion. Dieselbe ist

sehr charakteristisch, da sie noch in äusserst verdünnten Lösungen eintritt.

Mit Chlorkalklösung entsteht eine rötliche Fällung.

Rotes Blutlaugensalz ruft in der concentrierten Lösung beim Erhitzen eine tiefgrüne Färbung hervor. Mit gelbem Blutlaugensalz entsteht eine weisse Trübung.

Mit Chloroform und alkoholischer Kalilauge tritt der bekannte Isonitrilgeruch nicht auf, was auf die Schwerflüchtigkeit des hochmolekularen Isonitrils zurückzuführen ist.

VITA.

Natus sum Carolus Petrus Lücker Coloniae Agrippinae anno MDCCCLXV a. d. XXI Cal. Dec. Patre Petro, praemature mihi erepto et matre Christina, e gente Schieffer, quam adhuc superstitem esse, valde gaudeo.

Fidem profiteor catholicam. Puer novem annorum gymnasium patriae meae cui nomen est Friedericum-Guilelminum per septem annos frequentavi. Deinde per sex annos artem pharmaceuticam executus sum.

Autumno anni MDCCCLXXXIX me contuli in universitatem Friburgensem et deinde in universitatem Erlangensem ubi lectionibus practicisque professorum Baumann, Hildebrand, Warburg, Klein, Authenrieth etc., Fischer, Wiedemann, Reess, Hilger, Paal interfui.

Vere anni MDCCCXCI examine superato eruditioneque probata omne tempus semestrium posteriorum chemiae et physici operam dedidi. Magistris praeclarissimis, quorum interfui scholis, maxima gratia habenda est. Imprimis gratiam refero professoribus Otto Fischer et C. Paal, qui summa cum liberalitate comitateque in experimentis chemicis peragendis me adjuverunt.